

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335894

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 2 5 D 13/00	3 1 0	C 2 5 D 13/00 3 1 0
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44
C 2 5 D 13/22		C 2 5 D 13/22 Z
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-145795	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成10年(1998) 5 月27日	(72) 発明者	坪 英一 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ クなかい富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	大津 茂実 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ クなかい富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	夫 龍淳 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ クなかい富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 光による入力で高画質な画像を簡易に記録する。

【解決手段】 透明基体上に透明導電膜を形成し、該透明導電膜上に光の照射により起電力を発生させる有機又は無機半導体薄膜を形成した基板、及び溶媒と色材と pH の変化により該溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料とを含有する水系電解液を準備し、該基板及び該基板に接続された対向電極を該基板の該半導体薄膜が形成された面及び該対向電極が該水系電解液に浸漬するように配置し、該基板に選択的に光を照射し、該基板の起電力が発生した部分に該色材及び該高分子電着材料を含む電着膜を析出させ、析出した該電着膜を該高分子電着材料の析出開始 pH 値又は該析出開始 pH 値より該高分子電着材料をより析出させる側の pH 値の水系液体に接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基体上に透明導電膜を形成し、該透明導電膜上に光の照射により起電力を発生させる有機又は無機半導体薄膜を形成した基板、及び溶媒と色材と pH の変化により該溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料とを含有する水系電解液を準備し、該基板及び該基板に接続された対向電極を該基板の該半導体薄膜が形成された面及び該対向電極が該水系電解液中に浸漬するように配置し、該基板に選択的に光を照射し、該基板の起電力が発生した部分に該色材及び該高分子電着材料を含む電着膜を析出させる工程、及び析出した該電着膜を該高分子電着材料の析出開始 pH 値又は該析出開始 pH 値より該高分子電着材料をより析出させる側の pH 値の水系液体に接触させる工程を含むことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 2】 前記電着膜を析出させる工程及び該電着膜を前記水系液体に接触させる工程を繰り返すことにより多色画像を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の画像記録方法。

【請求項 3】 多色画像を形成した後、該多色画像に含まれる色材の色調とは異なる色調の色材を含む溶液中に前記基板の前記半導体薄膜が形成された面が浸漬するように該基板を配置し、該基板の全面への光の照射及び電圧の印加の少なくとも一方により該基板の電着膜が形成されていない部分に該多色画像に含まれる色材の色調とは異なる色調の該色材を含む膜を形成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 に記載の画像記録方法。

【請求項 4】 前記基板上に形成された電着膜を別の基材に転写する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 5】 電着膜の体積固有抵抗値が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 6】 前記半導体薄膜が n 型半導体、又は p n 接合若しくは p i n 接合を持つ半導体からなり、前記高分子電着材料がカルボキシル基を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 7】 前記半導体薄膜が p 型半導体、又は p n 接合若しくは p i n 接合を持つ半導体からなり、前記高分子電着材料がアミノ基又はイミノ基を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 8】 前記半導体薄膜が、n 型の化合物半導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 9】 前記電着膜上にさらに保護層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 10】 前記電着膜を析出させる工程におい

て、5 V 以下の電圧を前記基板上に印加することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 11】 前記水系電解液の体積固有抵抗値が 10 から $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 12】 圧力及び熱の少なくとも一方を加えることにより前記基板上に形成された電着膜を別の基材に転写することを特徴とする請求項 4 に記載の画像記録方法。

【請求項 13】 前記高分子電着材料が、分子内に疎水基と親水基とを有するランダム共重合体であり、疎水基数が疎水基と親水基の総数の 40 から 80 % であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 14】 前記親水基数の 50 % 以上がイオン解離可能であることを特徴とする請求項 13 に記載の画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CCD カメラや液晶表示素子などの各種表示素子やカラーイメージセンサーに使用されるカラーフィルターの製造や各種基板の上に微細なパターンを記録する画像記録方法、詳しくは、電気化学的に色材を含む電着膜を析出させて画像を記録する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、カラーフィルターの製造方法としては、染色法、顔料分散法、印刷法、インクジェット法、電着法などが知られている。

【0003】染色法は、ガラス基板上に水溶性高分子膜を形成し、形成した水溶性高分子膜をフォトリソグラフィの工程を経て所望の形状にパターンニングし、基板を染色液に浸して水溶性高分子を染色し着色されたパターンを得る工程をレッド (R)、グリーン (G)、ブルー (B) の色毎に繰り返すことによりカラーフィルター層を得る方法である。得られたフィルターの透過率は高く色相も豊富で、技術の完成度も高いため、染色法は現在カラー固体撮像素子 (CCD) に多用されている。しかし、この方法は染料を使用するため耐光性に劣り、製造工程の数も多いことから、液晶表示素子 (LCD) 用としては、近年、顔料分散法に取って代わられつつある。

【0004】顔料分散法は、近年最も主流のカラーフィルターの製造方法である。この方法では、まず、ガラス基板上に顔料を分散した樹脂層を形成し、形成した樹脂層をフォトリソグラフィ工程を経てパターンニングする。これを R、G、B の色毎に繰り返しカラーフィルター層を得る。顔料分散法は、技術の完成度は高いが工程数が多くコストが高いのが欠点である。

【0005】印刷法では、顔料を分散させた熱硬化型の

樹脂を用いて基板に画像を印刷する工程をR、G、Bの色毎に繰り返した後、基板上の樹脂を加熱してこれを硬化させることでカラーフィルター層を得る。この方法は、R、G、B層の形成においてはフォトリソグラフィを必要としないが、解像度や膜厚の均一性が悪い。

【0006】インクジェット法は、基体上に水溶性高分子でインク受容層を形成し、形成したインク受容層の一部を親水化処理し、残りを疎水化処理した後、親水化された部分にインクを吹きつけカラーフィルター層を得る方法である。この方法も、R、G、B層の形成においてはフォトリソグラフィを必要としないが、水滴のドロップレットサイズにより最小画素サイズが決まるために解像度が低い。また、この方法はインクの小滴が飛散して隣接するフィルター層間で混色が発生する確率が高く歩留りも悪い。

【0007】電着法では、通常、水溶性高分子に顔料を分散させた電解溶液中で、予めパターンニングした透明電極上に70V程度の高電圧を印加し、電極上に電着膜を形成する工程をR、G、Bの色毎に繰り返してカラーフィルター層を得る。この方法では、電着用電極として使用する透明電極を予めフォトリソグラフィによりパターンニングすることが不可欠であり、パターン形状が限定されるため、TFT液晶用のカラーフィルターの製造には使えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、一般に、液晶用カラーフィルターでは微小セルである各画素をブラックマトリックスで覆うことが必要であり、ブラックマトリックスの形成においてはフォトリソグラフィを用いることが一般的である。しかし、この方法では精密な製造精度を得ることができるが、工程数が多く、装置コストが大きいため、これがコスト増の原因となっている。従って、フォトリソグラフィを必要としない簡易なカラーフィルターの製造方法が望まれている。

【0009】一方、近年、カラー画像のドキュメントはますます社会に普及し、CPUの発達と共に高解像度に対する要求がさらに高まっている。このような要求を満たすために光を利用する印字方法が提案されており、カラーフィルターの製造においても光を利用する簡易な技術が望まれる。

【0010】光を利用して画像を形成する方法は今までも種々提案されている。例えば、Si基板上に光を照射してピロールを電解重合し、形成したポリピロールのドーピング、脱ドーピングで画像を形成する画像記録法がH. Yoneyama らによりJ. Electrochem. Soc., p2414, (1985) に報告されている。このポリピロールを利用する画像記録法は1.0V以下の低い電圧で実施することができるという利点を有する。しかし、この方法はポリピロール自体が有する色を利用するものであり、カラーフィルターの製造には適さない。また、この方法では薄

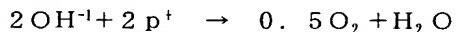
い膜を形成することしかできない。カラーフィルターの製造に光を利用する方法として、特開平5-119209号公報や特開平5-157905号公報は、露光効果のある期間保存する(光メモリー性を有する)半導体に光を照射した後、20Vから80Vの電圧を印加しながらこれを水系電着液に浸してフィルター層を形成する方法を開示する。これらの方法は半導体に高いバイアス電圧を印加した時に流れる電流を増加させるために半導体に光を照射して半導体の導電性を増加させる外部光電効果を利用するものであるが、電流密度のムラを発生しやすく、均一で良好な膜を形成するのが困難である。

【0011】本発明は上記事実を考慮してなされたものであり、光による入力が可能で高画質な画像を簡易に記録できる画像記録方法を提供することを目的とする。また、本発明の別の目的はこの画像記録方法を、フォトリソグラフィ技術を使用せず、製造工程数も少なく、高解像度で制御性が良く、透光性に優れ、コストが安いカラーフィルターの製造方法に適用することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは水溶性高分子の中にはpHの変化により溶媒に対する溶解度が急峻に変化する電着材料があることに着目した。例えば、特定の水溶性アクリル樹脂はpH8~9の弱アルカリ性液体にはイオン解離して溶けるが、pH7未満ではイオン解離ができないため沈殿する。また、一般に親水基であるカルボキシル基を持った高分子材料の溶解度は、構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度(pH)によって大きく異なる。例えば、アニオン性水系分散剤の一部にはpH8以上では水に溶けるが、pH5以下では沈殿するものがある。これらの材料を弱アルカリ性の水に溶解し、溶液中に白金電極を浸し電圧を印加すると、陽極側では、ホール(p)とOH⁻イオンが結びつく以下の反応が起こる。

【0013】



このように陽極付近では、水溶液中のOH⁻イオンが消費されることにより水素イオンが増えてpHが低下する。このため上記高分子材料の溶解度が低下して陽極上に上記高分子材料からなる電着膜が生成される。これらの高分子材料が透明であればこの高分子材料中に顔料を分散させることにより所望の色の電着膜を生成することができる。

【0014】上記反応を起こすには、水がOH⁻イオンと水素イオンに解離していることが必要である。水のイオン解離を引き起こすには一定以上(閾値電圧以上)の電圧の印加が必要であり、印加電圧が閾値電圧未満であると電極に電流が流れても電着膜は形成されない。本発明者らは閾値電圧以上の印加電圧を得るのに半導体に光を照射することによって生じる光起電力を利用することにより成功した。これにより高精細な電着膜の形成が可能に

なった。

【0015】このようにして得られた電着膜は、逆電圧を印加するか pH 10~12 の水溶液に浸すことで、再度イオン解離して電解液中に再溶出する。これは電着膜に電解液等が残留していると電着膜の強度が低下したり、膜厚が薄くなることを意味する。そこで、本発明者らは得られた電着膜の強度を上げるための方法を検討し、本発明を完成するに至った。

【0016】本発明の画像記録方法は、透明基体上に透明導電膜を形成し、該透明導電膜上に光の照射により起電力を発生させる有機又は無機半導体薄膜を形成した基板、及び溶媒と色材と pH の変化により該溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料とを含有する水系電解液を準備し、該基板及び該基板に接続された対向電極を該基板の該半導体薄膜が形成された面及び該対向電極が該水系電解液中に浸漬するように配置し、該基板に選択的に光を照射し、該基板の起電力が発生した部分に該色材及び該高分子電着材料を含む電着膜を析出させる工程、及び析出した該電着膜を該高分子電着材料の析出開始 pH 値又は該析出開始 pH 値より該高分子電着材料をより析出させる側の pH 値の水系液体に接触させる工程を含むことを特徴とする。

【0017】この画像記録方法では、電着膜の析出後に、析出した電着膜を pH の変化により溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料の析出開始 pH 値又は析出開始 pH 値よりこの高分子電着材料をより析出させる側の pH 値の水系液体に接触させるため、依然として高分子電着材料のイオン解離状態が継続されている分子鎖部分のイオン解離を抑制し、不要な電解液が除去されると共に堅牢な電着膜を得ることができる。また、この方法をカラーフィルターの製造に応用した場合には、従来一般に使用されていた電着法では必要であった透明導電膜のパターニングが不要となるため、そのためのフォトリソグラフィ工程を省略することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明には、透明基体上に透明導電膜を形成し、該透明導電膜上に光の照射により起電力を発生させる有機又は無機半導体薄膜を形成した基板を使用する。透明基体としては石英ガラス、無アルカリガラス、パイレックスガラス等のガラスを使用することができる。また、透明導電膜としては ITO 等の公知のものを使用することができる。さらに、光の照射により起電力を発生させる有機又は無機半導体薄膜としては、光メモリー性を有しない（光履歴効果の殆ど無い）ものが使用できる。具体的には、有機半導体としては、ポリビニルカルバゾール、ポリアセチレン、フタロシアニン顔料系材料、ペリレン顔料系材料、アゾ顔料系材料等が、無機半導体としては Si、Ga₂N、a-C₆₀、BN、SiC、ZnSe、TiO₂、ZnO、GaAs 系化合物、CuS、Zn₃P₂ などが挙げられる。これらの半導体

材料は単独で使用してもよいし、混合して使用してもよい。また、半導体薄膜は単層でもよいし複数層でもよい。これらの半導体膜には、電着法での着膜に必要な起電力を容易に得るために、大きな光履歴現象を発生させる要因となり電気抵抗値を上昇させる原因となる樹脂等の絶縁性材料が混合されないようにしなければならない。半導体には n 型半導体と p 型半導体があるが、本発明ではいずれの半導体も使用可能である。また、本発明には n 型半導体と p 型半導体を順に積層した pn 接合や、n 型半導体、i 型半導体、p 型半導体を順に積層した pin 接合を利用した積層構造の半導体薄膜を使用することができ、これにより光電流が良く流れ確実に起電力が得られてコントラストが良くなる。この半導体層としては、とくに、可視域で透明であり透明基体側からの露光が可能であり、光照射効率も良好である酸化チタン (TiO₂) が好適である。

【0019】TiO₂ は透明な酸化物半導体で紫外線を照射すると光起電力が発生する。従って、基板の透明基体側から紫外線を当てれば透明な基体上に光電着膜を形成することができる。TiO₂ の製膜方法についてはいくつかの方法が知られている。例えば、熱酸化膜法、スパッタリング法、エレクトロンビーム法 (EB 法)、ゾル・ゲル法などが有名である。われわれは、EB 法とゾル・ゲル法で TiO₂ の製膜を行った。ところが、通常の製膜法では光起電力変換効率が悪く電着に必要な電圧が得られない。そこで、光起電力変換効率を高めるために還元処理を行った。還元処理では、通常は TiO₂ を水素ガス中で 550℃ 程度で加熱するのが普通である。例えば、Y. Hamasaki らは J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No. 3, p 660, 1994 において TiO₂ を水素ガス中で約 550℃ で 1 時間程度加熱している。ところが、我々は約 360℃ で 10 分間という低温かつ短時間の処理で十分な効果を得た。これは、3% の水素混合窒素ガスを用いて 1 分間に 1 リットルの流量を流しながら TiO₂ を加熱することで達成できた。

【0020】半導体薄膜の厚みは良好な特性を得るには 0.05 μm から 3 μm であることが好ましい。半導体薄膜の厚みが 0.05 μm 未満では得られる光電力が弱すぎて像を十分に形成することができない。また、半導体薄膜の厚みが 3 μm を超えると光による発生電荷が薄膜内にトラップされ光履歴現象が大きくなり過ぎ良好な像を形成することができない。

【0021】本発明には以上のような基板と共に、溶媒と色材と pH の変化により該溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料とを含有する水系電解液を使用する。溶媒としては、水；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；エタノールアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミンな

どの各種アミン類；酢酸、硫酸、燐酸、しゅう酸、フタル酸などの酸類などが挙げられ、これらは1種または複数種を混合して使用することができるが、とくに水を主成分とする溶媒（／分散媒）が安全性、安定性やコストの面で非常に有用である。

【0022】色材は形成される電着膜の色調に応じて適宜選択される。用いられる色材としては、染料系では、酸性染料、特にカルボン酸基を遊離基に持つ酸性染料（例えば、ローズベンガル色素、エリスロシン、ブリリアント・ブルー、くちなし青色素など）；塩基性染料、特にアミノ基またはその誘導基を有する塩基性染料（例えば、ピクトリアブルーB、メチレン・ブル、ローダミン6Gなど）がある。また、水に溶解しない又は水に対する溶解度の低い染料や顔料系としては、例えば、無機顔料（カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナホワイト、アルミニウム粉、ブロンズ粉、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、群青、黄鉛、コバルトブルー、紺青など）；有機顔料（トルイジンレッド、パーマネントカーミンFB、ファストイエローG、ジスアゾイエローAAA、ジスアゾオレンジPMP、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルー、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット、ピクトリアピュアブルー、アルカリブルートナー、アニリンブラック、パーマネントレッド2B、バリウムリソールレッド、キナクリドンマゼンタ、ナフトールレッドHF4B、フタロシアニングリーン、ベンズイミダゾロンレッド等）；油性染料（ピクトリアブルー4Rベース、ニグロシン、ニグロシンベース、C. I. Solvent Yellow 19、C. I. Solvent Orange 45、C. I. Solvent Red 8など）；分散染料；染め付けレーキ顔料；色素を樹脂に含有させた樹脂粉末などを用いることができる。本発明の画像記録方法でカラーフィルターを形成する場合には、色材として耐光性に優れた顔料を利用する方が望ましい。

【0023】pHの変化により溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料は、親水基を含むモノマーと、疎水基を有するモノマーとから構成された共重合体であることが好ましく、ランダム共重合体であることがより好ましい。高分子電着材料の疎水基は、色材として用い得る有機顔料に対し親和性が強く吸着能力があり高分子電着材料に良好な顔料分散機能を付与する。その上この疎水基は電圧の印加により親水基が解離した状態から解離していない状態に変化したときに、瞬時に電着材料を析出させる機能も有する。この共重合体に含まれる疎水基数は親水基と疎水基の総数の40から80%であることが好ましい。疎水基数が親水基と疎水基の総数の40%未満の場合は、形成された電着膜の耐水性が悪く、また膜強度も低い。また、疎水基数が親水基と疎水基の総数

の80%を超える場合は、高分子電着材料の水系電解液への溶解性が不十分となり、水系電解液が濁ったり、通常条件下で高分子電着材料が沈殿したり、水系電解液の粘度が上昇する。疎水基数が親水基と疎水基の総数の40%から80%の範囲の高分子電着材料は、強固な膜を形成させるための閾値電圧を低下させる効果が高く、光起電力を用いた低電位な画像記録方法に適している。また、疎水基数が親水基と疎水基の総数の55%から70%である場合には、析出効率がよく、水系電解液の液の特性も安定である。

【0024】さらに、高分子電着材料の親水基の50%以上、より好ましくは75%以上がイオン解離可能であることが好ましい。イオン解離する親水基がカルボキシル基、アミノ基又はイミノ基であるものは、電着現象において画像の析出効率がよく、堅牢性の高い電着膜を作成できる。

【0025】高分子電着材料に使われる親水基を含むモノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、ヘミメリット酸、コハク酸、アジピン酸、プロピオール酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの誘導体などが用いられる。特に、メタクリル酸、アクリル酸はpH変化による電着効率がよくまた親水性も高いために好ましい。これらのうち1種類が使用されてもよいし、2種類以上が使用されてもよい。

【0026】高分子電着材料に使われる疎水基を含むモノマーとしては、アルキル基、スチレン基、 α -メチルスチレン基、 α -エチルスチレン基、メタクリル酸メチル基、メタクリル酸ブチル基、アクリロニトリル基、酢酸ビニル基、アクリル酸エチル基、アクリル酸ブチル基、メタクリル酸ラウリル基及びこれらの誘導体などが用いられる。特に、スチレン基、 α -メチルスチレン基は疎水性が高いために析出効率がよく、また重合体製造時に高分子電着材料の分子量等を制御することが容易であるため好ましい。これらのうち1種類が使用されてもよいし、2種類以上が使用されてもよい。

【0027】良好な膜の特性や強度を得るには、高分子電着材料の平均分子量は6,000から30,000であることが好ましく、9,000から20,000であることがより好ましい。平均分子量が6,000より低いと膜が不均一で耐水性が低い。そのため堅牢性の高い電着膜が得られず膜形成能力が低く膜の一部が粉末化する場合がある。平均分子量が30,000より高いと、水系電解液に溶解しにくくなり、水系電解液の固形分濃度を適正值まで上げることができなくなったり、水系電解液が濁ったり沈殿物が生じたり、水系電解液の粘度が上昇する。

【0028】ガラス転移点が100℃より低く、流動開始点が180℃より低く、分解点が130℃より高い高

分子電着材料では後述する転写工程において熱を用いる場合でも転写温度に対する自由度が広く、電着膜を良好に転写することができる。

【0029】陽極に画像析出するタイプの高分子電着材料の酸価は、良好な電着特性を得るには60から300であることが好ましく、90から195の範囲であることがより好ましい。高分子電着材料の酸価が60未満では、水系電解液に対する溶解性が不十分となり、水系電解液の固形分濃度を適正值まで上げることができなくなったり、水系電解液が濁ったり沈殿物が生じたり、水系電解液の粘度が上昇する。また、高分子電着材料の酸価が300を超えると、形成された膜の耐水性が低かったり、通電電流量に対する電着効率が低くなる。

【0030】高分子電着材料の極性は使用する半導体の極性に依じて選択する。太陽電池の分野で良く知られているように、光起電力の形成には半導体と接触した界面に生じたショットキーバリアやpnあるいはpin接合を利用する。一例として、図1の模式図によりn型半導体を例にとって説明する。図1(A)の模式図はショットキー接合の場合の半導体のエネルギーバンドを示し、

(B)の模式図はpin接合の場合の半導体のエネルギーバンドを示す。n型半導体と電解液との間にショットキーバリアがある時に、半導体側を負にした場合には電流は順方向に流れるが、逆に半導体側を正にした時には電流が流れない。しかし、この場合でも半導体に光を照射するとエレクトロン・ホールペアが発生し、ホールが電解液側に移動して電流が流れる。この場合、半導体を正にするのであるから親水性基が解離した状態では高分子電着材料に負イオンが存在しなければならない。逆にp型半導体を負にする場合には親水性基が解離した状態では陽イオンが高分子電着材料に存在しなければならない。pn若しくはpin接合の半導体を使用するときにはいずれのイオンも使用できる。ここで、負イオンとしてはカルボキシル基を使用することができ、陽イオンとしてはアミノ基やイミノ基を使用することができ、

【0031】また、使用する溶媒と高分子電着材料の組み合わせは溶解特性を考慮して選択する。図2は電着材料の溶解特性と電解液のpHとの関係を示すグラフである。線A(実線)はあるpH値を境に電着材料が急激に析出することを示し、線B(破線)は材料の溶解性が電解液のpH値に係わらず良好なこと、換言すれば、この材料は電着膜を形成しにくいことを示し、線C(一点破線)は電着材料が電解液のpH値に係わらず不溶であること、換言すれば、この電着材料を用いた電解液を調製できないことを示す。この溶解特性は用いる電着材料と溶媒の組み合わせにより変化する。本発明では、線Aで示されるように、あるpH値を境に急激に電着材料の析出が起こる電着材料及び溶媒の組み合わせを選択することが好ましい。具体的には電着材料が電解液に溶解又は分散した状態から沈殿するまでの電解液のpHの変化が

2以内、好ましくは1以内である電着材料及び溶媒の組み合わせを使用する。これにより、通電により僅かにpHが変化した場合でも瞬時に電着材料が析出することが可能となり、また析出した電着材料の凝集力が高まり、電解液への再溶解速度を低減させることができ、ひいては画像の耐水性も向上させることができる。

【0032】水系電解液のpHは、色材が陽極に析出する場合には、好ましくは[高分子電着材料の析出開始pH点+2±2]、より好ましくは[析出開始pH点+2±1]の範囲の値に設定する。また色材が陰極に析出する場合には水系電解液のpHは好ましくは[析出開始pH点-2±2]、より好ましくは[析出開始pH点+2±1]の範囲の値に設定する。水系電解液のpHを上記範囲外の値であって析出開始pH点より析出しやすい側の値に設定すると、水系電解液が不安定となり非画像部に色材が析出したり析出量にバラツキが生じやすい。また水系電解液のpHを上記範囲外の値であって析出開始pH点より析出しにくい側の値に設定すると、析出膜生成効率が低く閾値電位が上昇したり生成膜の強度が弱くなる。

【0033】水系電解液のpHを上記値に調製するために、水系電解液はpH調整材を含んでもよい。また、これら以外にも水系電解液は特性を改良するために湿潤材、水溶性熱可塑性高分子、エマルジョン材、ラテックス材、各種溶剤、界面活性剤、防腐・防カビ剤などを含んでもよい。

【0034】なお、高分子電着材料の溶解度が飽和するような条件で電着膜を形成すれば膜形成後に高分子電着材料が再溶解しにくい。従って、高分子電着材料の溶解度が飽和するようなpH及び電着材料濃度の水系電解液を用いて電着膜を形成することが好ましい。

【0035】また、水系電解液の導電率は実験によると電着スピードに関係し、導電率が高い程電着スピードが高くなる。また、導電率が高くなる程一定時間に付着する電着膜の膜厚が厚くなり(図3参照)、導電率が約100mS/cm²で電着量が飽和する傾向にある。水系電解液の導電率は水系電解液の体積固有抵抗値に言い換えることができ、水系電解液の体積固有抵抗値を10¹から10⁶Ω・cmの範囲にコントロールして電着を行えば、良好な電着が可能となる。水系電解液の体積固有抵抗値が10⁶Ω・cmを超える場合には、十分な電流が得られないために電着量が少量となり、また体積固有抵抗値が10Ω・cm未満では電着量を制御するのが困難となる。高分子電着材料及び色材の添加だけでは水系電解液の所望の体積固有抵抗値が得られない場合には電着特性に影響を与えないイオン、中和塩、酸性又はアルカリ性物質、例えば、Na⁺イオンやCl⁻イオンを加えることが好ましい。

【0036】水系電解液中の色材濃度は1重量%から40重量%が好ましく、3重量%から18重量%がより好

ましい。色材濃度が 1 重量%より薄い場合には、所望の光学濃度の画像が得られにくい。また色材濃度が 4 0 重量%より濃い場合には、画像形成時に非画像部での地汚れを生じたりまた電解液粘度が高くなりすぎたり、チキソトロピー性を示すため水系電解液の取り扱い方が複雑になる。

【0 0 3 7】水系電解液の粘度は 1 c p s から 2 0 0 0 c p s の範囲が好ましく、1 0 c p s から 6 0 0 c p s の範囲がより好ましい。水系電解液の粘度が 1 c p s より低いと、水系電解液の粘性が不足するために液滴の飛散が生じやすい。また水系電解液の粘度が 2 0 0 0 c p s より高いと、水系電解液を搬送したり攪拌する場合の駆動負荷が大きくなり効率が低下する。

【0 0 3 8】この水系電解液中には基板及びこの基板に接続された対向電極を基板の半導体薄膜が形成された面及び前記対向電極が浸漬するように配置する。次いで、基板に透明基体側から選択的に光を照射し、基板の起電力が発生した部分に色材及び電着材料を含む電着膜を析出させる。

【0 0 3 9】対向電極としては飽和カロメル電極等を使用することができる。

【0 0 4 0】また、光の照射に用いる露光装置としては、基板の半導体薄膜が吸収可能な光、即ち、4 0 0 n m 以下の波長の光を照射できるもの、具体的には水銀灯、水銀キセノンランプ、He - C d レーザーや N₂ レーザー、エキシマレーザーなどを使用することができる。

【0 0 4 1】ところで、一般に光起電力は効率の高い結晶 Si でも 0. 6 V である。このため、光起電力により高分子を直接酸化還元させて画像を記録する方法では、ポリピロールのように閾値電圧の低い導電性高分子しか使用できない。しかし、本発明では、p H の変化による電着材料の溶解度の変化を利用して高分子電着材料を析出させるため、高分子電着材料として導電性材料の他、直接酸化還元する場合には高い印加電圧が必要な非導電性材料を使用して低電圧（例えば、5 V 以下、好ましくは 2 V 以下）で画像を形成することができる。但し、光起電力が閾値電圧を超えるときはそのままでは、光起電力が閾値電圧に満たない場合には、不足分をバイアス電圧として基板に印加しないと画像が形成できない。しかし、バイアス電圧が半導体のバンドギャップに依存した電圧以上になると、ショットキーバリアーが壊れ、光が当たっていない領域を含む半導体基板の全領域に電着膜が形成されてしまう。このため、印加できるバイアス電圧の上限は、ショットキーバリアーが維持される限界までである。例えば、2. 0 V で電着される材料を使用する場合には、1. 5 V のバイアス電圧を基板に印加して光を照射すると、照射部分では半導体の光起電力 0. 6 V がバイアス電圧に足された値、即ち、2. 1 V の電圧が得られ、得られた電圧が電着に必要な閾値電圧を超える

ため、光が照射された領域のみ電着膜が形成される。このように、本発明は、外部から入力される信号が通常は画像を形成することができない電圧レベルの光信号であっても、所望の位置に任意の電着膜（光電着膜）を形成することができる。

【0 0 4 2】以上の説明から理解されるように、本発明は半導体に光を照射することにより生じる起電力を利用しており、特開平 5 - 1 1 9 2 0 9 号公報や特開平 5 - 1 5 7 9 0 5 号公報に記載されている外部光電流効果

（半導体にバイアス電圧を印加した時に流れる電流を増加させるために、光の照射によって半導体の導電性を増加させる効果）を利用するものではない。

【0 0 4 3】ところで、上記のように電着膜を形成した直後は、基板の各所に不要な電着液が付着している。その不要な水系電解液をほぼ完全に除去するための有効な手段として液体による洗浄がある。特に、透明で安全性の高い不活性な液体を用いた洗浄が有効である。この洗浄において、不要液の除去と共に強度の弱い電着直後の電着膜の固形成を促進することは有効である。そこで、本発明では、析出した電着膜を高分子電着材料の析出開始 p H 値又は析出開始 p H 値より高分子電着材料をより析出させる側の p H 値の水系液体に接触させる。このような水系液体との接触により、不要な水系電解液の色材及び高分子電着材料が凝集してこれらが基板から洗い落とされ易くなると共に、電着膜の固形成が促進され、これにより堅牢性及び解像度の高い、高画質な画像が形成される。

【0 0 4 4】この不要液の除去と膜の硬質化をより高めるためには、水系液体の p H 値が高分子電着材料の析出開始点 p H 値より 2 以上析出し易い側の値であることが好ましい。

【0 0 4 5】本発明では、電着膜を析出させる工程を色材の色調を変えて繰り返し、電着膜を析出させる毎に該電着膜を水系液体に接触させることにより、多色画像の記録が可能となる。この多色画像の記録方法において、赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の色調の色材を用いることによりフルカラーのカラーフィルター部を形成することができる。

【0 0 4 6】導電性の高い高分子電着材料を用いる場合には、この方法により電着膜を積層することが可能となり、これにより異なる機能のカラーフィルター層を混色を生じず積層することができる。

【0 0 4 7】多色画像が絶縁性が高い材料で形成されている場合、この多色画像を形成した後、該多色画像に含まれる色材の色調とは異なる色調の色材を含む溶液（色材が溶解しているもの、及び色材が分散しているものの双方を含む）中に前記基板の該半導体薄膜が形成された面が浸漬するように該基板を配置し、該基板の全面への光の照射及び電圧の印加の少なくとも一方により該基板の電着膜が形成されていない部分に該多色画像に含まれ

る色材の色調とは異なる色調の該色材を含む膜を形成することができる。上記方法において、多色画像に含まれる色材の色調とは異なる色調の色材としてカーボンブラックを使用することにより、フォトリソグラフィ工程なしに、多色画像が形成された部分以外の部分、即ち、半導体薄膜が露出した部分に容易に精度良くブラックマトリックスを着膜することができる。紫外線硬化樹脂を用いた場合でもカラーフィルター層の未形成領域にきれいにブラックマトリックスの膜が形成される。

【0048】なお、ブラックマトリックスの製造にあたり、多色画像の電着膜の体積固有抵抗値は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0049】本発明では、上記のように基板上に形成された電着膜を別の基材に転写することができる。転写に使用される基材はその構成中に光を吸収する光半導体薄膜を必要としないため、転写により高透光性のカラーフィルターが実現可能となる。転写には熱や圧力を利用することができる。

【0050】本発明の画像記録方法をカラーフィルターの製造に応用した場合について、図4を参照して説明する。まず、前述のような透明基板12上に透明導電膜14を形成し(図4(A))、その上部に半導体薄膜16を形成した基板18(図4(B))を準備する。

【0051】一方、図5に示す如き電気化学で一般的な三極式の配置の装置を準備する。電解液槽20内に溶媒と色材とpHの変化により溶媒に対する溶解度が変化する高分子電着材料とを含有する水系電解液22を満たして、電着用バイアス電源24に接続した対向電極26を電解液槽20内に配置する。さらに、電着用バイアス電源24を透明導電膜14に接続して、この基板18を作用電極として機能する半導体薄膜16が水系電解液22に浸漬されるよう固定する。一方、制御電極用コントロールユニット25を、基準液体界面として飽和塩化カリウム水溶液を満たした制御電極用液槽21内に配置し、電解液槽20内と制御電極用液槽21内との間に制御電極23を設けた。

【0052】該基板18の透明基板12上に所定のフォトリソマスクを配置して光を照射すると、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料と色材とを含む有色(単色)の電着膜30が析出する。この電着膜30が形成された基板18を水系電解液22から取り出して電着膜30を電着材料の析出開始pH値又は析出開始pH値より電着材料をより析出させる側のpH値の水系液体に接触させることにより、基板18に付着した不要な水系電解液22が除去され、電着膜30が堅牢化する。なお、ここではフォトリソマスクを配置して起電力を発生させる部分を決定したが、フォトリソマスクを用いず、直接レーザー光により書き込みを行うことにより、所定の部分に光照射による起電力を発生させることもできる。

【0053】色材の色調を、例えば、赤(R)、緑

(G)、青(B)に変え且つマスクパターンを変えて単色のカラーフィルターを形成する工程及び水系液体に電着膜を接触させる工程を繰り返すことにより、多色のカラーフィルターを簡易に形成することができる(図4

(C))。さらに、基板18の全面に光を照射したり、電圧を印加することにより電着膜30が形成されていない部分にブラックマトリックス層32を形成して多色カラーフィルターを得る(図4(D))。これをそのままカラーフィルターとして使用する場合には、電解液による電着膜の劣化を低減するために、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂材料を用いて保護層を形成してもよい。

【0054】また、電着膜30及びブラックマトリックス層32を所望の基材に転写して、これをカラーフィルターとすることも可能である。この場合には、透明基板12上に形成された電着膜30とブラックマトリックス層32の上部に所望のフィルター基板40を密着させ、加熱及び/又は加圧を行って電着膜30とブラックマトリックス層32をフィルター基板40上に転写させ(図4(E))、フィルター基板40から基板18を剥離して、フィルター基板40上に電着膜30とブラックマトリックス層32を備えたカラーフィルターを得る(図4(F))こともできる。

【0055】なお、本願明細書では、RGB及びブラックマトリックスからなるフィルタの製造例を中心に説明したが、着色材を増加してもしくは変えて、シアン、マゼンタ、イエローのフィルタを作成しても良い。このフィルタは反射型フィルタとして好適に使用できる。また、3色以上、例えば6色のフィルタ等の形成も可能である。

【0056】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

(実施例1) 1. 5mmの厚みの透明な石英ガラス基体にスパッタリング法により $0.1 \mu\text{m}$ のITOの透明導電層を形成し、さらに $0.3 \mu\text{m}$ の TiO_2 膜を形成した。次ぎに、 TiO_2 の光電流特性を上げるために TiO_2 膜を還元処理、即ち、水素と窒素の混合ガス(水素の含有率4%)中で 460°C で10分間アニールした。このようにして形成した基板を図5に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体(分子量16,000、疎水基/(親水基+疎水基)のモル比65%、親水基の75%以上がイオン解離可能、酸価130、ガラス転移点 45°C 、流動開始点 95°C 、分解点 237°C 、析出開始pH点5.8)とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で7対3に分散させた水系電解液(体積固有抵抗値 $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)中に TiO_2 膜が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を

使用し、基板の石英ガラス基体上にR用フォトマスクを配置し、ワーク電極としての TiO_2 に1.6Vのバイアス電圧を加えながら、石英ガラス基体側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nm、光強度50mW/cm²）により4秒間光を照射したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにレッドの電着膜（体積固有抵抗値 $3 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ ）が形成された（電着膜形成工程）。その後pH3.2の水系液体で十分に基板をカスケイド洗浄した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で7対3に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ ）を使用し、光の照射時間を5秒間に変え、G用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにグリーン電着膜（体積固有抵抗値 $6 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ ）が形成された。その後pH3.2の水系液体で十分に基板をカスケイド洗浄した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で7対3に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ ）及びB用フォトマスクを使用し、印加電圧を1.7Vにした他は上記のレッド電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにブルーの電着膜（体積固有抵抗値 $5 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ ）が形成された。pH3.2の水系液体で十分に基板をカスケイド洗浄した。次に、スチレン-アクリル酸共重合体（分子量15,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比70%、酸価130、析出開始pH点5.6）とカーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を固形分比率で1対5に分散させた水系電解液中で TiO_2 に2.2Vの電圧を印加したところ、レッド、グリーン、ブルーの電着膜（カラーフィルター層）が形成されていない領域にカーボンブラックの薄膜でできたブラックマトリックスが形成された。その後pH3.2の水系液体で基板を洗浄し、1mm厚の青板ガラスを電着層上に載せて、基板の石英ガラス基体と青板ガラスの間に250g/cm²の圧力を加えながら170℃のオープンに10分滞留させた。その後基板を青板ガラスから剥離し、電着膜を青板ガラス板上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを純水中に1昼夜浸漬した後浸漬した水のpH値を測定したところ4.3であった。これは電着膜のpHが4.3近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。次に、その電着膜上に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを作成した。

（比較例1）上記の水系液体の代わりにpH7、8、10の水系液体で各色毎の電着後の洗浄工程を行った以外は実施例1の手順を繰り返した。pH7、8の水系液体では、洗浄後の電着膜の膜厚が電着直後の電着膜の膜厚より薄くなったり、電着膜が脱離した。またpH10の

水系液体では、電着膜形成工程で形成された電着膜がすべて流れ落ち、電着膜の存在が目視では確認できなかった。

（実施例2）2mmの厚さの無アルカリガラス基体にスパッタリング法で0.2μm厚みのITOの透明導電膜を形成し、さらに0.5μm厚みの TiO_2 をスパッタリング法で形成した。次に、 TiO_2 の光電流特性を上げるために TiO_2 を還元処理、即ち、水素と窒素の混合ガス（水素の含有率5%）中で420℃で20分間アニールした。このようにして形成した基板を図5に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体（分子量14,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比73%、親水基の65%以上がイオン解離可能、酸価140、ガラス転移点52℃、流動開始点97℃、分解点248℃、析出開始pH点6.0）とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で9対1に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ ）中に TiO_2 膜が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を使用し、基板のガラス基体上にR用フォトマスクを配置し、ワーク電極としての TiO_2 に1.8Vのバイアス電圧を加えながら、ガラス基体側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nm、光強度50mW/cm²）により6秒間光を照射したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにレッドの電着膜（体積固有抵抗値 $3 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ ）が形成された（電着膜形成工程）。その後、基板をpH4.5の水系液体で洗浄した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で8対2に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $4 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ ）を使用し、光の照射時間を7秒間に変え、G用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにグリーン電着膜（体積固有抵抗値 $6 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ ）が形成された。その後、pH4.4の水系液体で基板を洗浄した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で8対2に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $2 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ ）及びB用フォトマスクを使用し、印加電圧を1.9Vにし、照射時間を7秒間にした他は上記のレッド電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにブルーの電着膜（体積固有抵抗値 $4 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ ）が形成された。次に、pH3.2の水系液体で基板を洗浄した後、前記スチレン-アクリル酸共重合体とカーボンブラック粉末（平均粒子径75nm）を固形分比率で5対5に分散させた水系電解液中で TiO_2 に1.6Vの電圧を印加しながら、水銀キセノンランプを用いて基板の全面にガラス基体側から光を10秒間照射したところ、レッド、グリーン、ブルーの電着膜（カラーフィルター

層) が形成されていない領域にカーボンブラックの薄膜でできたブラックマトリックスが形成された。その後 pH 4. 2 の水系液体で基板を洗浄し、1 mm 厚の青板ガラスを電着層上に載せて、基板のガラス基体と青板ガラスの間に 490 g/cm^2 の圧力を加えながら 180°C のオープンに 10 分滞留させた。その後基板を青板ガラスから剥離し、電着膜を青板ガラス板上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを純水中に 1 昼夜浸漬した後浸漬した水の pH 値を測定したところ 4. 9 であった。これは電着膜の pH が 4. 9 近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。次に、その電着膜上に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを作成した。

(実施例 3) 4. 5 mm 厚の透明のバイレックスガラス基体にスパッタリング法で $0.2 \mu\text{m}$ 厚の ITO の透明導電膜を形成した。ITO 薄膜が形成されたガラス基体を 1400 rpm で回転しながら、 TiO_2 のアルコキシド (日本曹達製、アトロン NTi-092) を塗布した後、塗膜を約 500°C で 1 時間加熱し $0.8 \mu\text{m}$ 厚の TiO_2 層を形成した。その後還元処理として、 TiO_2 を水素と窒素の混合ガス (水素の含有率 4 %) 中で 360°C で 20 分間アニールした。このようにして形成した基板を図 5 に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体 (分子量 10, 000、疎水基/

(親水基+疎水基) のモル比 68 %、親水基の 80 % 以上がイオン解離可能、酸価 160、ガラス転移点 35°C 、流動開始点 85°C 、分解点 240°C 、析出開始 pH 点 5. 8) とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) 中に TiO_2 膜が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を使用し、基板のガラス基体上に R 用フォトマスクを配置し、ワーク電極としての TiO_2 に 1. 7 V のバイアス電圧を加えながら、ガラス基体側から水銀キセノンランプ (山下電装製、波長 365 nm 、光強度 50 mW/cm^2) により 5 秒間光を照射したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにレッドの電着膜 (体積固有抵抗値 $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された (電着膜形成工程)。その後基板を pH 4. 2 の水系液体に浸した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) を使用し、G 用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにグリーンの電着膜 (体積固有抵抗値 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された。その後基板を pH 4. 2 の水系液体で洗浄した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率

で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) 及び B 用フォトマスクを使用した他は上記のレッド電着膜形成工程を繰り返したところ、 TiO_2 膜の光が照射された領域だけにブルーの電着膜 (体積固有抵抗値 $4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された。次に、pH 値 4. 2 の水系液体で基板を洗浄した後、前記スチレン-アクリル酸共重合体とカーボンブラック粉末 (平均粒子径 80 nm) を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液中で TiO_2 に 1. 6 V の電圧を印加しながら、水銀キセノンランプを用いて基板の全面にガラス基体側から光を 7 秒間照射したところ、レッド、グリーン、ブルーの電着膜 (カラーフィルター層) が形成されていない領域にカーボンブラックの薄膜でできたブラックマトリックスが形成された。その後 pH 4. 2 の水系液体で基板を洗浄した。ローラー表面温度が 155°C になるように加熱した 2 本のロールの間に 0.2 mm 厚のポリイミドフィルムを電着層上に載せたものを、線加圧 300 g/cm 、線速度 20 mm/sec の条件を通して、加熱加圧処理を行った。その後基板をポリイミドフィルムから剥離し、電着膜をポリイミドフィルム上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを純水中に 1 昼夜浸漬した後浸漬した水の pH 値を測定したところ 5. 2 であった。これは電着膜の pH が 5. 2 近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。次に、その電着膜上に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを作成した。

(実施例 4) 厚さ 3 mm の透明な石英ガラス基板にスパッタリング法で $0.3 \mu\text{m}$ 厚の ITO の透明導電膜を形成し、ITO 薄膜上にグロー放電着膜法によりシランガスを導入し途中からさらにジボランガスを導入して a (アモルファス) -Si 膜と p 型 a-Si 膜を積層し、 $0.8 \mu\text{m}$ 厚の光起電力層を製膜した。その後、これをレーザー光線により表面温度が約 550°C になるように加熱し、Si 膜の結晶化度を上昇させ、pn 接合型 poly-Si 膜とした。このようにして形成した基板を図 5 に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、実施例 1 で使用した高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体 (分子量 16, 000、疎水基/ (親水基+疎水基) のモル比 65 %、親水基の 98 % 以上がイオン解離可能、酸価 130、ガラス転移点 45°C 、流動開始点 95°C 、分解点 237°C 、析出開始 pH 点 5. 8) とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた弱アルカリ性の水系電解液 (体積固有抵抗値 $9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) 中に Si 膜が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を使用し、ワーク電極としての Si に 1. 7 V のバイアス電圧を加えながら、石英ガラス基体側から He-Ne レーザー光源を用いてレッドフィルター画素に対応した信号に応じてレーザー光を照射したところ、Si 膜の光が照射された

領域だけにレッドの電着膜（体積固有抵抗値 $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された（電着膜形成工程）。その後基板を pH 3.0 の水系液体に浸した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用し、グリーンフィルター画素に対応した信号に応じてレーザー光を照射した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、Si 膜の光が照射された領域だけにグリーンの電着膜（体積固有抵抗値 $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された。その後基板を pH 3.0 の水系液体に浸した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用し、ブルーフィルター画素に対応した信号に応じてレーザー光を照射した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、Si 膜の光が照射された領域だけにブルーの電着膜（体積固有抵抗値 $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された。その後基板を pH 3.2 の水系液体に浸した。次に、基板をカーボンブラック粉末（平均粒子径 110 nm）を分散させた紫外線硬化樹脂溶液に接触させ、基板のガラス基体側から紫外線を照射したところ、レッド、グリーン、ブルーの電着膜（カラーフィルター層）が形成されていない領域にカーボンブラックの薄膜でできたブラックマトリックスが形成された。ローラー表面温度が 160℃ になるように加熱した 2 本のロールの間に 0.2 mm 厚のポリイミドフィルムを電着層上に載せたものを、線加圧 300 g/cm、線速度 10 mm/sec の条件で通して、加熱加圧処理を行った。その後基板をポリイミドフィルムから剥離し、電着膜をポリイミドフィルム上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを純水中に 1 昼夜浸漬した後浸漬した水の pH 値を測定したところ 4.8 であった。これは電着膜の pH が 4.8 近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。次に、その電着膜上に、ポリイミドの保護層をコーティングしてカラーフィルターを作成した。

（実施例 5）厚さ 5 mm の透明な石英ガラス基板にスパッタリング法で 0.2 μm 厚の ITO の透明導電膜を形成し、ITO 薄膜上に Zn_3P_2 膜をスパッタリング法で着膜し、次に ZnO 層をスパッタリング法で着膜して 0.8 μm 厚の光起電力層を製膜した。その後、光起電力層を約 250℃ で 1 時間加熱し、この光起電力膜の特性を安定させ、接合型光起電力膜とした。このようにして形成した基板を図 5 に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、実施例 1 で使用した高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体（分子量 16,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比 65%、親水基の 93% 以上がイオン解離可能、酸価 1

30、ガラス転移点 45℃、流動開始点 95℃、分解点 237℃、析出開始 pH 点 5.8）とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた弱アルカリ性の水系電解液（体積固有抵抗値 $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ）中に光起電力層が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を使用し、基板の石英ガラス基体上に R 用フォトマスクを配置し、ワーク電極としての光起電力層に 1.7 V のバイアス電圧を加えながら、石英ガラス基体側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm、光強度 50 mW/cm²）により 7 秒間光を照射したところ、光起電力層の光が照射された領域だけにレッドの電着膜（体積固有抵抗値 $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された（電着膜形成工程）。その後基板を pH 4.0 の水系液体に浸した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用し、G 用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、光起電力層の光が照射された領域だけにグリーンの電着膜（体積固有抵抗値 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された。その後基板を pH 3.7 の水系液体で洗浄した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で 7 対 3 に分散させた水系電解液（体積固有抵抗値 $4 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用し、B 用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、光起電力層の光が照射された領域だけにブルーの電着膜（体積固有抵抗値 $6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）が形成された。その後基板を pH 3.2 の水系液体に浸した。次に、基板をカーボンブラック粉末（平均粒子径 110 nm）を分散させた紫外線硬化樹脂溶液に接触させ、基板のガラス基体側から紫外線を照射したところ、レッド、グリーン、ブルーの電着膜（カラーフィルター層）が形成されていない領域にカーボンブラックの薄膜でできたブラックマトリックスが形成された。ローラー表面温度が 180℃ になるように加熱した 2 本のロールの間に 1 mm 厚のアクリル樹脂板を電着層上に載せたものを、線加圧 300 g/cm、線速度 3 mm/sec の条件で通して、加熱加圧処理を行った。その後基板をアクリル樹脂板から剥離し、電着膜をアクリル樹脂板上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを pH 3.2 の水系液体に浸した。このテストピースを純水中に 1 昼夜浸漬した後浸漬した水の pH 値を測定したところ 4.4 であった。これは電着膜の pH が 4.4 近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。次に、その電着膜上に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを作成した。

（比較例 2）pH 3.2 の水系液体の代わりに pH 8.5 の水系液体に浸したことを除いて実施例 5 の手順を繰

り返したところ、電着工程で形成された電着膜パターンの境界部分で電着材料の膨潤、脱離が生じ、電着膜の劣化が生じた。

(実施例 6) 5mm厚のパイレックスガラス基板にスパッタリング法で 0.2 μ m 厚の ITO の透明導電膜を形成した。ITO 薄膜が形成されたガラス基板を 1400 rpm で回転しながら、TiO₂ のアルコキシド (日本曹達製、アトロン NTi-092) を塗布した後、塗膜を約 500℃ で 1 時間加熱し 0.8 μ m 厚の TiO₂ 層を形成した。その後還元処理として、TiO₂ を水素と窒素の混合ガス (水素の含有率 4%) 中で 360℃ で 20 分間アニールした。このようにして形成した基板を図 5 に示す電気化学分野で一般的な三極式の装置を用いて、高分子電着材料であるスチレン-アクリル酸ランダム共重合体 (分子量 10,000、疎水基/ (親水基+疎水基) のモル比 68%、親水基の 99% 以上がイオン解離可能、酸価 160、ガラス転移点 35℃、流動開始点 85℃、分解点 240℃、析出開始 pH 点 5.8) とアゾ系マゼンタ色超微粒子顔料を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $9 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$) 中に TiO₂ 膜が浸るように配置した。対向電極として飽和カロメル電極を使用し、基板のガラス基板上にマゼンタ用フォトマスクを配置し、ワーク電極としての TiO₂ に 1.7V のバイアス電圧を加えながら、ガラス基板側から水銀キセノンランプ (山下電装製、波長 365nm、光強度 50mW/cm²) により 5 秒間光を照射したところ、TiO₂ 膜の光が照射された領域だけにマゼンタの電着膜 (体積固有抵抗値 $6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された (電着膜形成工程)。その後基板を pH3.1 の水系液体に浸した。次に、前記スチレン-アクリル酸共重合体とフタロシアニン系シアン色超微粒子顔料を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) を使用し、シアン用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、TiO₂ 膜の光が照射された領域だけにシアンの電着膜 (体積固有抵抗値 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された。その後基板を pH3.1 の水系液体で洗浄した。さらに、前記スチレン-アクリル酸共重合体とアゾ系黄色超微粒子顔料を固形分比率で 9 対 1 に分散させた水系電解液 (体積固有抵抗値 $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) を使用し、黄色用フォトマスクを使用した他は、上記の電着膜形成工程を繰り返したところ、TiO₂ 膜の光が照射された領域だけに黄色の電着膜 (体積固有抵抗値 $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) が形成された。その後基

板を pH3.2 の水系液体で洗浄した。ローラー表面温度が 170℃ になるように加熱した 2 本のロールの間に平滑性の高いコート紙を電着層上に載せたものを、線加圧 450g/cm、線速度 50mm/sec の条件を通して、加熱加圧処理を行った。その後基板をコート紙から剥離し、電着膜をコート紙上に転写させてテストピースを作成した。このテストピースを純水中に 1 昼夜浸漬した後浸漬した水の pH 値を測定したところ 4.3 であった。これは電着膜の pH が 4.3 近辺であることを示しており、その数値はこのテストピースの電着膜が十分に堅牢であることを示している。

【0057】

【発明の効果】本発明の画像記録方法は、光による入力が可能で高画質な画像を簡易に記録できる画像記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】(A) はショットキー接合、(B) は pin 接合の場合の半導体のエネルギーバンドを示す模式図である。

【図 2】電着材料の pH の変化に伴う溶解特性を示すグラフである。

【図 3】導電率を変化させた時の電着材料の電着量の変化を示すグラフである。

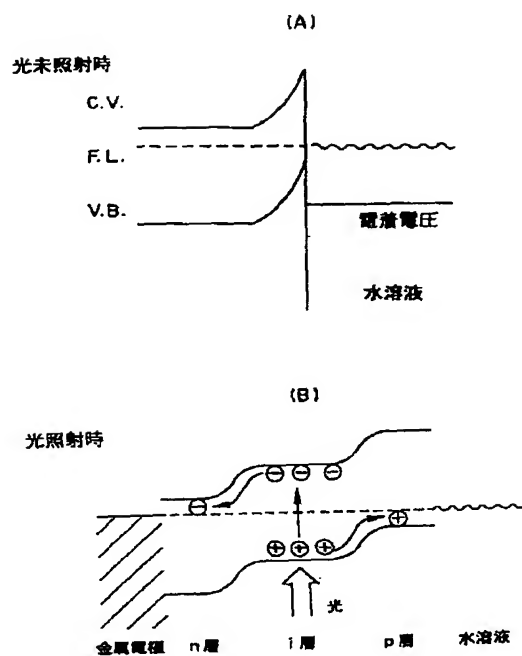
【図 4】(A) ~ (E) 本発明の画像記録方法を、カラーフィルター製造に応用した場合のプロセスを示す概略断面図である。

【図 5】画像記録方法に用いた装置の概略構成図である。

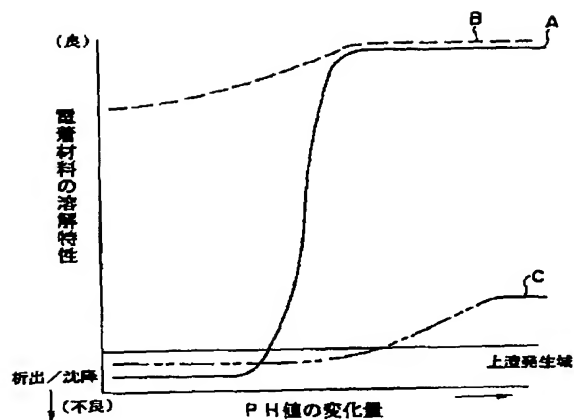
【符号の説明】

- 1 2 透明基体
- 1 4 透明導電膜
- 1 6 半導体薄膜
- 1 8 基板
- 2 0 電解液槽
- 2 1 制御電極用液槽
- 2 2 水系電解液
- 2 3 制御電極
- 2 4 電着用バイアス電源
- 2 5 制御電極用コントロールユニット
- 2 6 対向電極
- 3 0 電着膜
- 3 2 ブラックマトリックス層
- 4 0 フィルター基板

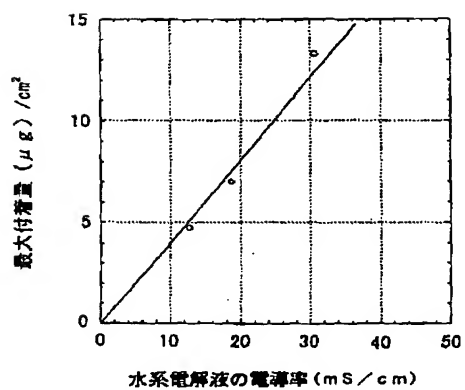
【図1】



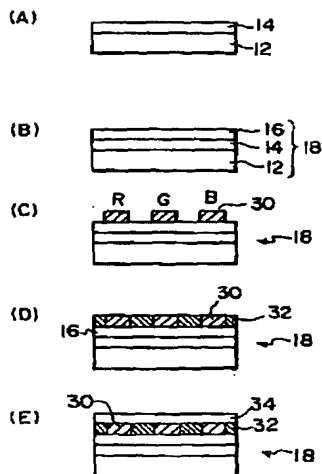
【図2】



【図3】



【図4】



【図 5】

